

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-56086

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月1日

C 25 D 3/38

7325-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 銅メッキ浴

⑮ 特 願 昭58-162510

⑯ 出 願 昭58(1983)9月6日

⑰ 発 明 者 本 野 一 郎 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内
 ⑰ 発 明 者 川 島 慶 治 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内
 ⑰ 発 明 者 山 田 達 治 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内
 ⑰ 発 明 者 服 部 良 和 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内
 ⑰ 出 願 人 保土谷化学工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

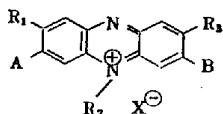
明 細 書

1. 発明の名称

銅メッキ浴

2. 特許請求の範囲

1. メッキ浴中に、下記一般式



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同じかもしくは異なつていてもよく、それぞれ、水素、低級アルキル基もしくは場合により置換されたアリール基を表わし、 A はアルキル置換アミノ基、またはOH基、ハロゲン原子を意味し、 B はハロゲン原子、OH基を表わし、 X^\ominus は陰イオンを意味する。)

で表わされるフェナジン染料と、モノまたはジスルフィド類の1種または2種以上、およびポリエーテル類の1種または2種以上とを共に添加することを特徴とする酸性銅メッキ浴。

3. 発明の詳細な説明

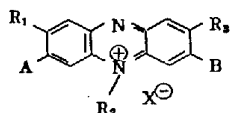
本発明は、きわめて優れた光沢性および表面平滑性を有し、かつ延性に富む銅電着被膜を得るための硫酸銅および硫酸を主成分とする酸性銅メッキ浴に関するものである。

光沢のある銅被膜をえるために、酸性の、特に現在広く普及している硫酸々性の銅電解液に、特定の有機化合物をごく僅か添加することが必要なることは従来より公知の事実である。この目的に、例えばポリエチレングリコール、チオ尿素、およびその誘導体、チオヒダントイン、チオカルバミン酸エステル、チオ磷酸エステルモノまたはジスルフィド類およびこれら添加剤の2種以上の混合添加などが行なわれている。しかしこれら添加剤を使用してえられる銅皮膜の品質には問題がある。すなわち、生成被膜はもろく、光沢も鏡面のような光沢を有せず、また表面平滑性も十分ではなく今日要求される品質に適合しない。

また例えば特公報昭40-21403号明細書に記載のある数多くのフェナジン染料を、単独に

あるいはチオ尿素などの有機硫化合物とともに使用しても、良好な光沢性、表面平滑性は得られず、生成した被膜の性質もニッケルメッキとの密着性、ガラを生ずるなど問題がある。

本発明者らはこのような銅酸性浴の欠点を解決するため鋭意研究した結果、本発明を完成するに至つたものである。すなわち、下記一般式



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同じかもしくは異なつていてもよく、それぞれ、水素、低級アルキル基もしくは場合により置換されたアリール基を表わし、 A はアルキル置換アミノ基、またはOH基、ハロゲン原子を意味し、 B はハロゲン原子、OH基を表わし、 X^- は陰イオンを意味する。)で表わされるフェナジン染料とモノまたはジスルフィド類の1種または2種以上、およびポリエーテル類の1種または2種以上とを共に酸性銅浴に添加す

ることにより前記欠点を解決することを見出した。

この一般式で表わされるフェナジン染料を具体的に例示すれば次の表-1の通りである。

表-1

番号	染料
1	
2	
3	

番号	染料
4	
5	
6	
7	

番号	染料
8	
9	
10	

これら染料の製造は、例えば表-1の染料番号-1について示せば次の通りである。

3-アミノ-6-ジエチルアミノ-9-フェニル-フェナゾニウム硫酸塩50gを5Lの水に加え、95~98℃に熱して溶解し濾過する。濾液

を15～20℃に冷却し、この中に亜硝酸ナトリウム2.6gを20mlの水に溶解した溶液を注加する。この後ただちに98%濃度の硫酸6.6gを100mlの水に希釈した溶液を注加する。15～20℃の温度で1時間かきまぜてジアゾ化を行ない、次に温度を徐々に上げ90℃で1時間かきまぜる。終了後濃縮し液量を半分にし、室温まで冷却後、硫酸ナトリウムで塩析し濾過乾燥し、染料番号-1 65gを得た。

また、染料番号-2の製造について述べると次の通りである。

3-アミノ-6-ジエチルアミノ-9-フェニル-フエナゾニウム塩酸塩50gを5Lの水に加え、95～98℃に熱して溶解し濾過する。濾液を15～20℃に冷却し、この中に亜硝酸ナトリウム2.6gを20mlの水に溶解した溶液を注加する。この後ただちに35%塩酸6.85gを注加する。この後は染料番号-1と同様に処理し塩化ナトリウムで塩析し染料番号-2を64g得た。これら両染料の混合割合は、定量的には明らかでないが、薄層クロマトグラムでの目視判定ではクロ

ル置換体10～20%に対し、OH基置換体は90～80%である。

さらに染料番号-6の製造法について述べると、2,7-ジメチル-3,6-ジアミノ-9-フェニル-フエナジウム塩酸塩(サフラニンT)35gを800mlの熱水に溶解し濾過、濾液を0～5℃に冷却し、この中に亜硝酸ナトリウム15gを30mlの水に溶解した液を注加し、この後ただちに35%塩酸10.4gを注加する。5℃以下で1時間かきまぜてジアゾ化を行ない反応終了液を、塩化第2銅2水塩18g、銅片10g、35%塩酸70g、水100mlからなる液を煮沸し無色となつた液の中に注加する。この後常温で10時間かきまぜた後濾過を行ない濾液を濃縮して液量を半分とし冷却後、塩化ナトリウムで塩析し染料30gを得た。

他の添加剤であるモノまたはジスルフィド類は従来光沢剤として使用されているものがそのまま使用でき、例えばビス-(3-ナトリウムスルホ

プロビル)-ジスルフィド、またはビス-(3-ナトリウムスルホエチル)-ジスルフィドなどがあり、これらはいずれも公知である。

またもう1つの添加剤であるポリエーテル類としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。

以下本発明の特徴を明らかにするため実施例および比較例を挙げる。これらの実施例、比較例においては、本発明のメッキ浴および従来のメッキ浴を使用し、常法通り脱脂、硫酸酸洗の前処理を行ない、#180エメリーパフにより研磨した真鍮板にメッキを行なつた。なおメッキ方法は従来公知の方法により、また電解中メッキ液は空気攪拌により十分攪拌を続け、ポリエチレングリコールは平均分子量1000のものを使用した。

実施例1

硫酸銅	200g/L
硫酸	50g/L
ポリエチレングリコール	0.2g/L
ビス-(3-ナトリウムスルホプロビル)-ジスルフィド	0.001g/L

表-1中の染料番号-1	0.0025g/L
浴温	25℃
電流密度	3A/dm ²

実施例2

実施例1の表-1中の染料番号-1を表-1、染料番号-2、0.003g/Lに換えた以外は、すべて実施例1に同じである。

実施例3

表-1中の染料番号-3、0.003g/Lを使用した以外はすべて実施例1と同じである。

実施例4

硫酸銅	250g/L
硫酸	50g/L
ポリビニルアルコール	0.4g/L
ビス-(3-ナトリウムスルホエチル)-ジスルフィド	

表-1中の染料番号-4	0.0035g/L
浴温	25℃
電流密度	1～6A/dm ²

実施例 5

硫酸銅	250g/L
硫酸	50g/L
ポリプロピレングリコール	0.5g/L
メルカプトベンズチアゾール	0.03g/L
—S—プロパンスルホン酸ナトリウム	
表-1中の染料番号-8	0.005g/L
浴温	25℃
電流密度	1~6A/dm ²

比較例 1

硫酸銅	200g/L
硫酸	50g/L
ポリエチレングリコール	0.2g/L
ビス-(3-ナトリウム-スルホプロピル)-ジスルフィド	0.001g/L
浴温	25℃
電流密度	3A/dm ²

比較例 2

比較例1の浴にイソチオシアノプロピルスルホン酸ナトリウム0.05g/Lを添加したもの。

浴温、電流密度は比較例1と同じである。

実施例1~5の実施結果はいずれも真鍮板上に鏡面の如き光沢を有する銅被膜を生成し、かつ優れた平面平滑性を示した。

これらの結果を特に実施例1~3と比較例1~2と対比させて示すと表-2の通りである。

なお銅被膜の光沢については肉眼で観察し完全鏡面光沢を100とし、表面平滑性については、#180エメリーパフによる目を完全に消す時を100とした。また本発明のメッキ浴使用による実施例1~3においては比較のため電流密度を3A/dm²の一定値に保つて行なつた。

表-2

浴	光 沢	表面平滑性
本発明 実施例 1	100	100
本発明 実施例 2	100	100
本発明 実施例 3	100	90
比較例 1	50	30
比較例 2	40	30

表-2で明らかなように本発明のメッキ浴を使用すれば、従来のメッキ浴に比べ光沢および表面平滑性が非常に優れた銅電着皮膜を得ることができ。